1.

Ueber eine neue Reaktion zwischen 1,2 - Diketonen und Benzamidin: Reaktionsmechanismus und eigenartiges Verhalten der entstehenden Glyoxaline.

2.

Ueber die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitroso-lävulinsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH - WILHELMS - UNIVERSITÄT
ZU BERLIN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Von

Karl Schleich
aus Kempttal, Kt. Zürich.

Tag der Promotion: 9. Juni 1916.

Berlin 1916.
Buchdruckerei Arthur Scholem, Berlin SW 19,
Beuthstraße 6.

Referenten:

Professor Dr. **Emil Fischer**

Professor Dr. **S. Gabriel**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546508_0107

I. Ueber eine neue Reaktion zwischen 1,2 - Diketonen und Benzamidin: Reaktionsmechanismus und eigenartiges Verhalten der entstehenden Glyoxaline.

Theoretischer Teil.

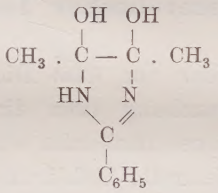
Gelegentlich einer von Otto Diels und D. Riley[1]) ausgeführten Untersuchung über die Einwirkung von Benzaldehyd auf Diacetylmonoxim wurden Verbindungen erhalten, deren strukturelle Aufklärung ziemlich beträchtliche Schwierigkeiten bereitete. Zur Aufklärung gewisser mit diesem Problem in Zusammenhang stehender Fragen wurde auch das Verhalten von Diacetyl gegen Benzamidin geprüft. Hierbei wurden nun Beobachtungen gemacht, die zwar für die erwähnte Untersuchung belanglos waren, aber an sich so großes Interesse boten, daß sie zum Gegenstand der vorliegenden Experimentalstudie gemacht wurden.

Diacetyl und Benzamidin-Chlorhydrat vereinigen sich sehr glatt zu einem prächtig kristallisierenden Produkt, das, wie die Analyse zeigte, durch einfachen Zusammentritt der Komponenten entsteht. Aber die letzteren sind hierbei so locker gefügt, daß bereits beim Kochen mit Wasser wieder eine Spaltung eintritt. Es ist das eine neue, sehr bequeme Reinigungs- und Abscheidungsmethode für Diacetyl und, wie es scheint, auch für andere 1,2-Diketone. Da außerdem weder Säuren noch Alkalien zu dieser Spaltung verwendet werden, so erhält man

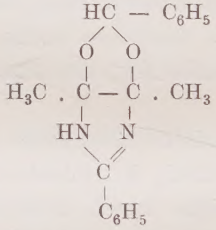
[1]) B 48, 897 (1915).

auf diese Weise die empfindlichen Diketone völlig rein. Es scheint verlockend, die physikalischen Konstanten, vor allem die Molekular-Refraktion mit den so gereinigten Substanzen nochmals exakt zu prüfen.

Für die Struktur des Additionsproduktes sind natürlich mancherlei Möglichkeiten denkbar, die aber alle der erwähnten leichten Spaltbarkeit in die Komponenten Rechnung tragen müßten. Am wahrscheinlichsten ist die Formel:



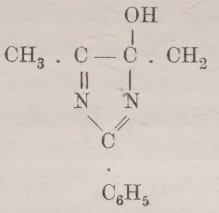
Man erhält nämlich mit Benzaldehyd eine Benzal-Verbindung, die leicht wieder Benzaldehyd abgibt und nach der eben gemachten Annahme folgendermaßen gebaut ist:



Auch die Entstehung eines recht verwickelt zusammengesetzten Borates kann als Bestätigung betrachtet werden, da bekanntlich die Borsäure zur Bildung komplizierter Abkömmlinge mit Polyhydroxyl-Verbindungen neigt. —

Während nun beim Kochen mit Wasser aus dem Additionsprodukte die Komponenten zurückgebildet werden, tritt beim Erhitzen mit Salzsäure keine Spur dieses

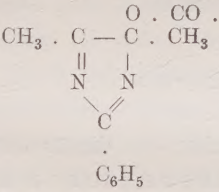
Zerfalles ein, sondern es wird ein Molekül Wasser abgegeben und eine Base von der Formel $C_{11}H_{12}ON_2$ gebildet, die mit ziemlicher Sicherheit als Glyoxalin-Derivat von der Struktur:



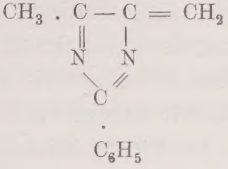
zu betrachten ist.

Das Auffallende an diesem Formelbild ist die Anwesenheit von Methyl, Hydroxyl und Stickstoff am gleichen zyklisch gebundenen Kohlenstoffatom, die sich ohne Schwierigkeit beweisen läßt und für verschiedene recht merkwürdige Umsetzungen verantwortlich gemacht werden muß.

Mit Essigsäureanhydrid wird die Base in der Kälte mit spielender Leichtigkeit in eine Acetylverbindung:

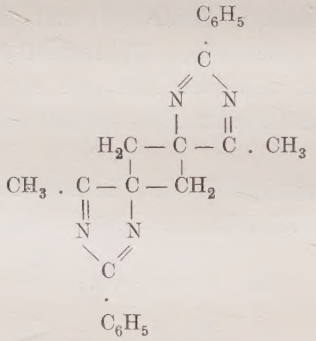


übergeführt, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Essigsäure verliert und in ein tiefgelbes amorphes Produkt verwandelt wird. Ob diesem die einfache aus dem Ergebnis der Analyse berechnete Formel:



zukommt, wie man annehmen darf, ließ sich nicht beweisen.

Wird dagegen die Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Essigsäureanhydrid gekocht, oder, was auf das gleiche hinauskommt, die erwähnte Acetylverbindung ihrerseits mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht eine ganz andere Substanz, die zwar die gleiche Zusammensetzung wie die gelbe amorphe Verbindung besitzt, sich aber von ihr durch ihr ausgesprochenes Kristallisations-Vermögen, durch Farblosigkeit und die doppelte Molekulargröße unterscheidet. Man wird in ihr ein kompliziertes Gebilde, vermutlich von der Struktur:

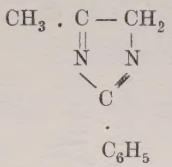


anzunehmen haben.

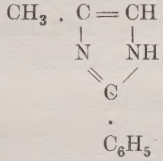
Es ist nicht sicher, ob dieses letztere Produkt auch bei der einfachen thermischen Zersetzung der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ auftritt. Wahrscheinlich ist es, aber seine Isolierung auf diesem Wege ist bis jetzt nicht gelungen. Dagegen steht es außer Frage, daß hierbei die intensiv gelb gefärbte „Methylen"-Verbindung stets gebildet wird.

Das Hauptprodukt des Zerfalls in der Hitze verdankt aber seine Entstehung der Abspaltung von Formaldehyd, der z. B. beim Kochen der Base mit Benzaldehyd, Nitrobenzol oder Malonester in Menge entweicht. Es läßt sich bei dieser Operation in reinem kristallinischem Zustande

fassen und besitzt die einfache Formel eines Methylphenylgloxalins:



wobei es freilich dahingestellt bleiben muß, ob nicht diese Strukturformel in die übliche Formulierung der Glyoxaline:



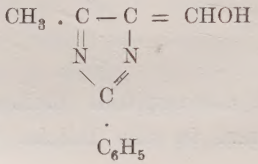
zu verwandeln wäre.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen besitzen, wie nicht anders zu erwarten, einen ausgesprochen basischen Charakter und bilden mit den verschiedensten Säuren schön kristallisierende und beständige Salze.

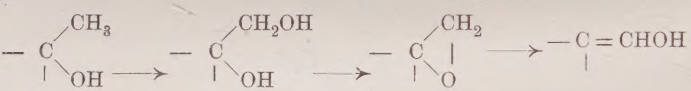
Um so auffallender ist daher die Veränderung, die die Base $C_{11}H_{12}ON_2$ durch Salpetersäure erfährt. Zunächst findet normale Nitratbildung, dann langsame Oxydation statt, und schließlich entsteht ein Reaktionsprodukt, dem sowohl basische wie auch sehr ausgeprägte saure Eigenschaften zukommen. Das Ergebnis der Analyse läßt keinen Zweifel darüber, daß bei dieser Oxydation lediglich zwei Wasserstoffatome verschwunden sind, und es ist nicht ganz leicht, dieser Tatsache und den Eigenschaften der neuen Verbindung durch eine plausible Strukturformel gerecht zu werden. Wenn man aber bedenkt, daß die fragliche Verbindung gefärbte Metallsalze bildet und mit Anilin ein Anilinsalz gibt, das schon bei gelinder Wärme Wasser verliert und

sich in ein Anilid verwandelt, so liegt die Annahme einer Oxymethylen-Verbindung durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Die Formel einer solchen:



würde tatsächlich auch die analytisch gefundene Zusammensetzung besitzen. Der Bildungsmechanismus aus der Base, der sich etwa durch die Etappen:

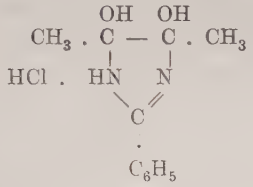


wiedergeben ließe, ist freilich höchst eigenartig und neu. Aber bei der Beständigkeit der Oxymethylenkörper im Allgemeinen und des vorliegenden Ringsystems noch im Besonderen liegt kein schwerwiegender Grund vor, an einer solchen Erklärung zu zweifeln.

Man kommt nach allem zu dem Schluß, daß die Reaktion zwischen Diacetyl und Benzamidin in der Bildung des eigentümlichen, als Ausgangsmaterial verwendeten Additionsproduktes ein neues, sehr brauchbares Verfahren zur Isolierung und Reinigung der 1,2-Diketone an die Hand gibt, das dem altbewährten Verfahren mit Natriumbisulfit, Semicarbacid oder Hydroxylamin weit überlegen ist. Ferner lernt man in der Base $C_{11}H_{12}ON_2$, die aus dem Additionsprodukt hervorgeht, einen Glyoxalinabkömmling von höchst eigenartiger Struktur kennen, der uns mit neuen überraschenden Reaktionen bekannt macht.

Experimenteller Teil.

Additionsprodukt $C_{11}H_{14}O_2N_2HCl$ aus Benzamidinchlorhydrat und Diacetyl.



22 g Benzamidinchlorhydrat werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung mit 10 ccm Diacetyl vermischt und schließlich eine Auflösung von 11 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser hinzugefügt. Die Kristallisation setzt nach wenigen Augenblicken ein und ist nach mehreren Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird dann abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und wiegt 22 g.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes aus wenig warmem Wasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1518 g Sbst: 0,3039 g CO_2, 0,0847 g H_2O. —
0,1508 g Sbst: 15,3 ccm N (18°, 752 mm). —
0,1794 g Sbst: 0,1060 g AgCl.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$: Ber. C 54,41, H 6,23, N 11,55, Cl 14,62.
Gef. C 54,60, H 6,24, N 11,64, Cl 14,62.

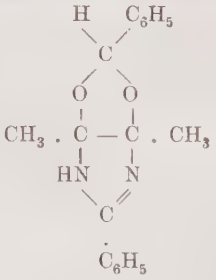
Beim Erhitzen im Kapillarrohr färbt sich die Substanz von 140° ab gelb und schmilzt bei 165°. In kaltem Wasser löst sie sich nur schwierig und farblos auf. Die Lösung besitzt einen bitteren Geschmack. In der Wärme geht sie mit intensiv gelber Farbe in Lösung, und gleichzeitig tritt sehr stark der Geruch nach Diacetyl auf. Beim Abkühlen entfärbt sich die Flüssigkeit wieder, und bei genügender Konzentration und wenn die Zersetzung

in der Wärme nicht zu weit gegangen ist, scheidet sich das Additionsprodukt in prachtvollen Kristallen aus. Erwärmt man dagegen das letztere mit verdünnter Salzsäure, so findet weder Gelbfärbung noch Abspaltung von Diacetyl statt, und nur ein kleiner Teil des Salzes geht ohne Farbe in Lösung.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Alkalien: Ein Ueberschuß davon bewirkt nach vorübergehender Lösung die Entstehung einer intensiven Gelbfärbung und die Abscheidung eines äußerst feinen Niederschlages. Wesentlich anders gestaltet sich dagegen der Effekt bei Verwendung berechneter Mengen:

5 g des feinpulverisierten Additionsproduktes werden mit 10 ccm Wasser übergossen und 20 ccm Normal-Natronlauge unter starkem Schütteln in mehreren Portionen hinzugefügt. Sobald sich die Hauptmenge gelöst hat, wird schnell filtriert und das Filtrat etwa 1—2 Tage sich selbst überlassen. Es scheidet sich dann allmählich eine weiße feinkörnig kristallinische Substanz in einer Menge von 2 bis 3 g aus. Sie besteht offenbar aus der freien Base, einer wenig charakteristischen Verbindung, und wird von Salzsäure in das schön kristallisierende Additionsprodukt zurückverwandelt.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{18}O_2N_2$ der Verbindung $C_{11}H_{14}O_2N_2$. HCl. mit Benzaldehyd.



2 g des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2$. HCl. werden

in 8 ccm Normal-Natronlauge gelöst, dann 1 g Benzaldehyd zugegeben und das ganze eine Stunde lang geschüttelt. Nach 15-stündigem Stehen wird abgesaugt, das in guter Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Es bildet weiße, in Wasser unlösliche Kristalle, die bei 175° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Acetonitril umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1491 g Sbst: 0,4033 g CO_2, 0,0833 g H_2O. —
0,1634 g Sbst: 13,55 ccm N (15°, 764 mm).
$C_{18}H_{18}O_2N_2$: Ber: C 73,43, H 6,17, N 9,53.
Gef: C 73,77, H 6,25, N 9,78.

Die Substanz gibt mit Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure schön kristallisierende Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

Das salzsaure Salz wird durch Aufkochen der Benzalverbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2$ mit Wasser und tropfenweises Versetzen der trüben Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure dargestellt. Es tritt zuerst Lösung ein, worauf noch in der Wärme das Salz in Plättchen auskristallisiert. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Aceton; der Schmelzpunkt liegt bei 240°.

Zur Analyse wurde es aus schwach salzsaurem Wasser umkristallisiert, abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1307 g Sbst: 0,3123 g CO_2, 0,0671 g H_2O. —
0,1442 g Sbst: 10,5 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. HCl: Ber: C 65,33, H 5,79, N 8,48.
Gef: C 65,17, H 5,75, N 8,44.

Verbindungen des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2$ HCl mit Borsäure.

1. 2 g des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2$. HCl werden mit 30 ccm einer kalt gesättigten Borsäurelösung (= ungefähr 0,5 g B_2O_3) versetzt und bis zur klaren Lösung erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich noch in der Wärme ein dicker Kristallbrei ab, dessen Menge nach dem Abfiltrieren, Abpressen auf Ton und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 1,7 g beträgt.

Der Körper schmilzt bei 214° und bildet säulenförmige Kristalle. Er ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich, schwerer in Aethylalkohol und Aceton.

Beim Erhitzen mit Wasser tritt Abspaltung von Diacetyl auf.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

0,1626 g Sbst: 0,3235 g CO_2, 0,0904 g H_2O. —

0,1149 g Sbst: 11,7 ccm N (18°, 745 mm). —

0,1019 g Sbst: 0,0154 g Ag Cl.

$C_{44}H_{61}O_{13}N_8B_2Cl$ ($4\,C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + H_4B_2O_5$):

Ber: C 54,60, H 6,36, N 11,59, Cl 3,67.

Gef: C 54,26, H 6,22, N 11,57, Cl 3,74.

2. Werden 0,1160 g dieses Borates bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt, so verliert es 0,0069 g an Gewicht.

Für 3 Moleküle Wasser Gewichtsverlust ber. 5,59%
gef. 5,95%

Die neu entstehende Substanz ist ebenfalls rein weiß, pulverig, schmilzt bei 224° und wurde ohne weitere Reinigung analysiert:

0,1037 g Sbst: 0,2178 g CO_2, 0,0528 g H_2O .

$C_{44}H_{55}O_{10}N_8B_2Cl$ ($4\,C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + H_4B_2O_5 - 3\,H_2O$):

Ber: C 57,83, H 6,07.

Gef: C 57,28, H 5,70.

3. Aus den Mutterlaugen des zuerst beschriebenen Borates scheiden sich bei längerem Stehen schöne weiße Nadeln aus, die nach dem Abfiltrieren auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet werden.

Diese Substanz ist löslich in Wasser und Alkohol und läßt sich aus Methylalkohol anscheinend unverändert umkristallisieren. Der Schmelzpunkt ist jedoch nicht konstant, sondern wechselt bei demselben Präparat zwischen 160° und 180°.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1577 g Sbst: 0,0949 g CO_2, 0,0649 g H_2O. —

0,1613 g Sbst: 5,2 ccm N (15°, 766 mm). —

0,2004 g Sbst: 0,0173 g Ag Cl .

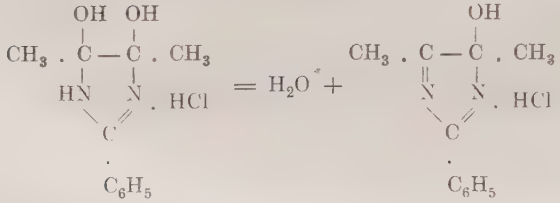
$C_{22}H_{79}O_{59}N_4B_{20}Cl$ (?) ($2\,C_{11}H_{14}O_2N_2 + HCl + 20\,B(OH)_3 - 5\,H_2O$)

Ber: C 16,51, H 4,98, N 3,51, Cl 2,22.

Gef: C 16,41, H 4,61, N 3,81, Cl 2,14.

Das so gefundene Atomverhältnis 22 C : 80 H : 4 N : Cl entspricht ungefähr der oben angegebenen Zusammensetzung.

Ueberführung des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2$ HCl in das Salz $C_{11}H_{12}ON_2$. HCl und in die Base $C_{11}H_{12}ON_2$.



Werden 25 g des Additionsproduktes mit 240 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. = 1,05) zwei Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, so entsteht eine klare, gelbliche Lösung, die beim Abkühlen zu einem dicken Brei verfilzter weißer Nadeln erstarrt. Nach mehreren Stunden wird filtriert, der Niederschlag aus wenig heißem Wasser umkristallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 17—18 g. Zur Analyse wurde die Substanz noch 3 Stunden bei 100° getrocknet.

0,1571 g Sbst: 0,3364 g CO_2, 0,0816 g H_2O. —

0,1661 g Sbst: 17,7 ccm N (16°, 754 mm). —

0,1781 g Sbst: 0,1133 g Ag Cl.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$: Ber: C 58,78, H 5,83, N 12,47, Cl 15,79.

Gef: C 58,40, H 5,81, N 12,35, Cl 15,74.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt das Salz bei 167° bis 168° unter Gelbfärbung und Blasenwerfen. Nimmt man die Schmelze in größerem Maßstabe vor, — z. B. im Reagensglase und unter Verwendung eines Oelbades als Heizquelle —, so läßt sich die Entstehung von Formaldehyd durch den Geruch deutlich feststellen.

Zur Ueberführung in die freie Base werden 5 g des reinen Salzes in 20 ccm Wasser von etwa 50°—60° gelöst und 2 ccm 30 % ige Natronlauge hinzugefügt. Der sofort ausfallende Niederschlag, der aus einer dicken, weißen Kristallmasse besteht, wird nach etwa 1—2-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4,2 g.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert, woraus es in hübschen dicken Prismen erscheint.

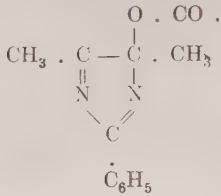
Zur Analyse wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1478 g Sbst: 0,3824 g CO_2, 0,0852 g H_2O —
0,1408 g Sbst: 18,6 ccm N (15°, 752 mm).
$C_{11}H_{12}ON_2$. Ber: C 70,17, H 6,43, N 14,89.
Gef: C 70,56, H 6,45, N 15,33.

Die Base schmilzt bei 202°—203° unter Gelbfärbung, Zersetzung und Abgabe von Formaldehyd. Sie ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, ebensowenig in heißem Benzol. Leichter wird sie von kochendem Methyl- und Aethylalkohol aufgenommen und kristallisiert aus ersterem in dicken, zu Büscheln vereinigten, zugespitzten Prismen.

In heißer, verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich, und beim Abkühlen erhält man das Chlorhydrat in ungemein fein verfilzten seidigen Nädelchen. Auch von verdünnter heißer Schwefelsäure wird die Base leicht aufgenommen; das Sulfat bildet drusenförmig vereinigte, gekrümmte Nädelchen. Die Löslichkeit in verdünnter, heißer Salpetersäure ist annähernd die gleiche. Das Nitrat bildet etwas derbere und längere, zu Aggregaten vereinigte Prismen.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{17}O_2N_3$ der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenylisocyanat.



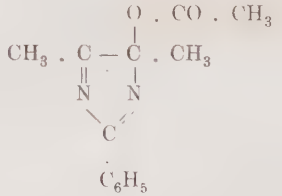
Wird 1 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 1 g Phenylisocyanat im Reagensglas gelinde erwärmt, so beginnt bald die Reaktion und pflanzt sich durch die ganze Masse unter schwacher Gelbfärbung und lebhafter Schaumbildung fort. Man läßt abkühlen, so daß das Reaktionsprodukt fest wird und kristallisiert es aus wenig Methylalkohol um.

Es bildet kurze, weiße, säulenförmige Kristalle, die bei 227° schmelzen, ist in Alkohol löslich, in Wasser und Aether fast unlöslich.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Acetonitril umkristallisiert.

0,0860 g Sbst: 0,2217 g CO_2, 0,0442 g H_2O. —
0,1127 g Sbst: 13,2 ccm N (17°, 755 mm).
$C_{18}H_{17}O_2N_3$: Ber: C 70,34, H 5,58, N 13,66.
Gef: C 70,31, H 5,75, N 13,53.

Ueberführung der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ in die Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$.

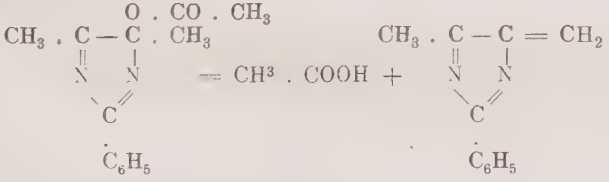


Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 70 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter häufigem Um-

schütteln in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen, so ist unter schwacher Erwärmung nach einer Stunde eine klare grünliche Lösung entstanden. Alsbald beginnt hierauf die Acetylverbindung zu kristallisieren. Nach vierstündigem Stehen in Eis wird der dicke Kristallbrei abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 14 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus Alkohol noch weitere 5 g Acetylverbindung gewinnen.

Die Substanz bildet weiße, in Alkohol, Methyläthylketon, Acetonitril lösliche Kristalle, die bei 133° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Acetonitril umkristallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.
0,1554 g Sbst: 0,3859 g CO_2, 0,0838 g H_2O. —
0,1490 g Sbst: 15,95 ccm N (17°, 745 mm).
$C_{13}H_{14}O_2N_2$: Ber: C 67,79, H 6,13, N 12,17.
Gef: C 67,72, H 6,03, N 12,20.

Darstellung der gelben Base $C_{11}H_{10}N_2$ aus der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$.



10 g der Acetylverbindung werden im Oelbad im Vakuum etwa eine Stunde auf 140° bis 160° erhitzt. Die Substanz wird hierbei zuerst unter starker Blasenbildung gelb und flüssig, während Essigsäure überdestilliert, dann wieder fest. Man läßt abkühlen, löst den gelben Rückstand in wenig siedendem Alkohol und

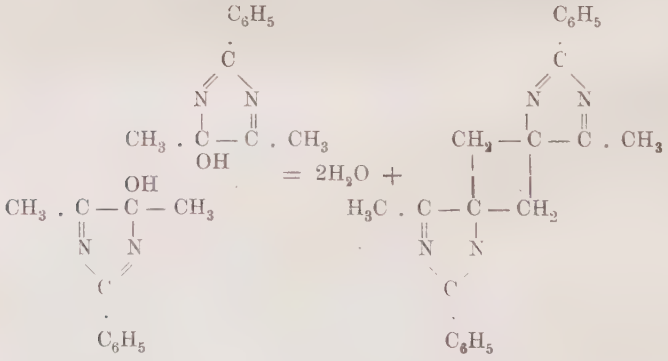
dunstet die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure ab.

Es werden so 6,5 g einer spröden, amorphen, gelben Masse gewonnen, die bei 160° bis 210° schmilzt. Sie ist löslich in geringen Mengen Alkohol und Eisessig, jedoch sehr langsam, und zieht aus der Luft Wasser an. Zur Analyse wurde die Substanz zwei Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

0,1494 g Sbst: 0,4199 g CO_2, 0,0816 g H_2O. —
0,1216 g Sbst: 16,7 ccm N (15°, 763 mm).
$C_{11}H_{10}N_2$: Ber: C 77,60, H 5,93, N 16,47.
Gef: C 76,65, H 6,11, N 16,17.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Eykman führten nicht zum Ziel. Da zur Lösung der erforderlichen Substanzmenge in Phenol immer mindestens eine Stunde gebraucht wurde, findet dabei wahrscheinlich eine Veränderung der Base statt.

Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{11}H_{12}ON_2$. Entstehung der bimolekularen Methylenverbindung $C_{22}H_{20}N_4$.



5 g Base $C_{11}H_{12}ON_2$ werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei

eine bichromatrote Lösung entsteht. Hierauf wird das überschüssige Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme im Vakuum abdestilliert, der zähflüssige braune Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst, der Kristallisation überlassen, und nach 15 Stunden die abgeschiedene Substanz auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 3,5 g.

Das Reaktionsprodukt enthält 2 Moleküle Kristallalkohol. Es beginnt deshalb bei 80° zu schmelzen, wird wieder fest, sintert von 160° ab, bis bei 210° alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Der Alkohol kann entfernt werden durch vierzehntägiges Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, durch zweistündiges Erhitzen im Vakuum auf 100° über Phosphorpentoxyd oder durch Aufkochen der Kristalle mit Wasser, in dem sie fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt beträgt dann 222°.

Die Analysensubstanz I wurde auf die zuerst beschriebene Weise dargestellt, aus Alkohol umkristallisiert und 14 Tage im Vakuum über Schwefelsäure der Verwitterung überlassen. Die Substanz II wurde auf die weiter unten beschriebene Art aus der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ dargestellt, zweimal aus Alkohol umkristallisiert und dann zwei Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt (II a).

II a 0,6172 g verloren 0,1344 g an Gewicht.

Für 2 Moleküle Alkohol ber: 21,29 %,
gef: 21,77 %.

I. 0,1630 g Sbst: 0,4650 g CO_2, 0,0880 g H_2O. —
0,1506 g Sbst: 20,8 ccm N (16°, 772 mm).

II. 0,1515 g Sbst: 0,4330 g CO_2, 0,0818 g H_2O. —
0,1511 g Sbst: 21,5 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$ ber: C 77,60, H 5,93, N 16,47.
I gef: C 77,80, H 6,04, N 16,44.
II gef: C 77,95, H 6,04, N 16,73.

I Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.
Lösungsmittel: Phenol. K = 72.
A) 0,3805 g Sbst in 31,15 g Phenol d = 0,29 °.
B) 0,2902 g Sbst in 30,45 g Phenol d = 0,21 °.
Mol.-Gew. ber. 340.
Mol.-Gew. gef. A) 305.
Mol.-Gew. gef. B) 327.

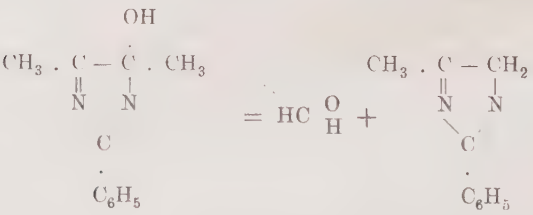
Ueberführung der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ in die Base $C_{22}H_{20}N_4$.

3 g $C_{13}H_{14}O_2N_2$ werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, hierauf aus der gelbgefärbten Flüssigkeit Essigsäureanhydrid und Essigsäure im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert und der kristallinisch erstarrte Rückstand in wenig siedendem Alkohol gelöst.

Nach 15 Stunden hat sich ein dicker Kristallbrei gebildet, der auf Ton abgepreßt wird; seine Menge beträgt 2 g.

Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmen mit denen der wie oben dargestellten Base $C_{22}H_{20}N_4$ überein, und auch die dort (S. 21) angeführte Analyse beweist ihre Identität damit.

Abspaltung von Formaldehyd aus der Base $C_{11}H_{12}ON_2$: Bildung von α - Methyl - μ - phenyl-glyoxalin.



Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 100 ccm Malonester zum Sieden erhitzt, so beobachtet man nach

einigen Minuten Gelbfärbung, lebhafte Formaldehydentwicklung und Abscheidung des Reaktionsproduktes $C_{10}H_{10}N_2$. Nachdem man einige Minuten im Sieden erhalten hat, läßt man abkühlen und saugt dann die gelbe Malonesterlösung von der rein weißen Base ab. Man wäscht mit Malonester nach, saugt möglichst trocken und preßt die Substanz auf Ton ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol beträgt die Ausbeute 16 g.

Die Verbindung bildet kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sehr scharf bei 293° schmelzen, und bildet mit Säuren schön kristallisierende Salze. Sie ist fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Beim Umkristallisieren des Rohproduktes aus Pyridin kristallisieren zuerst Nädelchen und runde Kristalldrusen aus, jedenfalls ein Gemisch, als zweite Fraktion dagegen einheitliche Nädelchen. Mit der aus Methylalkohol wiederholt umkristallisierten Substanz wurden immer genaue Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen 1 % Stickstoff zu wenig erhalten. Für die hier angeführte Stickstoffanalyse wurde die Substanz aus Pyridin fraktioniert umkristallisiert.

0,1344 g Sbst: 0,3736 g CO_2, 0,0764 g H_2O. –
0,1097 g Sbst: 16,25 ccm N (16°, 756 mm).
$C_{10}H_{10}N_2$ ber: C 75,90, H 6,38, N 17,72.
gef: C 75,81, H 6,36, N 17,17.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol. K = 72.

I. 0,2395 g Sbst in 29,78 g Phenol, d = 0,34°.

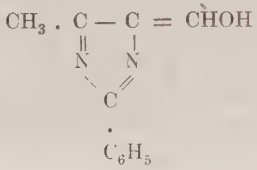
II. 0,4085 g Sbst in 28,82 g Phenol, d = 0,64°.

Mol.-Gew. ber. 158.

Mol.-Gew. gef. I 170.

Mol.-Gew. gef. II 160.

Oxydation der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ zu $C_{11}H_{12}O_2N_2$ und $C_{11}H_{10}ON_2$. (Oxymethylenverbindung?).



Beim Vermischen von 6 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 45 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) tritt unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden allmählich Lösung unter Gelbfärbung ein. Nach 15-stündigem Stehen wird noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, dann mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung mit so viel Kalilauge (ungefähr 75 ccm 33 %ige Kalilauge) versetzt, daß gerade eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Das ausgeschiedene Oxydationsprodukt wird abgesaugt. Nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser beträgt die Ausbeute 6 g.

Die Substanz bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sie schmilzt bei 108° unter Wasserabspaltung, wird wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 160°. Sie ist in Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol und Toluol. Während aber diese Lösungen fast farblos sind, löst sich der Körper in Wasser und Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die erwähnte Wasserabspaltung findet sehr leicht statt, ebenso nimmt aber die wasserfreie Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ aus nicht ganz trockenen Lösungsmitteln Wasser auf. Während die wasserhaltige Verbindung lange Nadeln bildet, kristallisiert die wasserfreie in zu Bündeln verwachsenen, gestreckten Plättchen.

Die Analysensubstanz I war durch dreitägiges Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ im Vakuum über Schwefelsäure erhalten worden. Man mußte also wegen der teilweisen Wasserabspaltung Mittelwerte zwischen den Zahlen für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ und $C_{11}H_{10}ON_2$ erhalten. Die Substanz II wurde folgendermaßen bereitet: 2 g $C_{11}H_{12}O_2N_2$ wurden eine halbe Stunde auf 130° erhitzt, wobei zuerst Schmelzen und dann wieder Festwerden eintrat. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt zweimal aus Acetonitril umkristallisiert und 10 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

I. 0,1423 g Sbst: 0,3489 g CO_2, 0,0739 g H_2O. — 0,1527 g Sbst: 18,8 ccm N (16°, 756 mm).

II. 0,1582 g Sbst: 0,4105 CO_2, 0,0760 g H_2O. — 0,1559 g Sbst: 20,5 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$ ber. C 64,67, H 5,93, N 13,72.

$C_{11}H_{10}ON_2$ ber. C 70,93, H 5,42, N 15,05.

I. gef: C 66,87, H 5,81, N 14,27.

II. gef: C 70,77, H 5,38, N 15,14.

II Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol. K = 72.

0,2610 g Sbst: in 32,02 g Phenol. d = 0,31°.

Mol.-Gew. ber. 204.

Mol.-Gew. gef. 190.

Darstellung des Anilinsalzes $C_{17}H_{17}ON_3$ und des Anilids $C_{17}H_{15}N_3$.

Beim Verreiben von 2 g des Oxydationsproduktes $C_{11}H_{10}ON_2$ mit 1 ccm Anilin tritt bald unter Erwärmung und Gelbfärbung Lösung ein, worauf das ganze wieder erstarrt. Das entstandene Anilinsalz (?) wird aus Acetonitril umkristallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die bei 108° zu sintern beginnen und bei 115°—116° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Chloroform und Acetonitril leicht löslich, schwerer in Wasser und Aether. Die Lösung in verdünnten Säuren ist farblos, in Alkalien tief gelb.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 80° verliert das Salz (?) 1 Molekül Wasser und geht über in ein Anilid $C_{17}H_{15}N_3$, das bei 175° schmilzt.

Die Analysensubstanz I wurde durch zweimaliges Umkristallisieren der frisch dargestellten Substanz aus Acetonitril und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. II wurde drei Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 80° erhitzt.

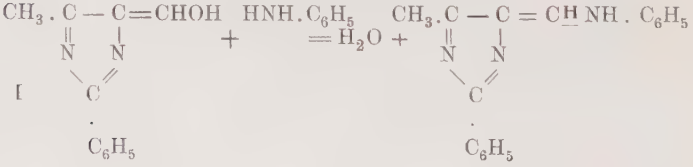
I. 0,1655 g Sbst: 0,4421 g CO_2, 0,0888 g H_2O. —
0,1477 g Sbst: 19,2 ccm N (16°, 763 mm).

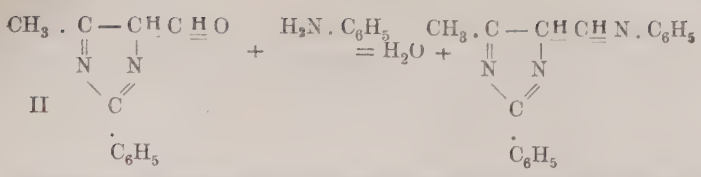
$C_{17}H_{17}ON_3$ ber: C 73,09, H 6,14, N 15,05.
gef: C 72,85, H 6,00, N 15,25.

II. 0,1337 g Sbst: 0,3818 g CO_2, 0,0691 g H_2O. —
0,1580 g Sbst: 22,0 ccm N (16°, 744 mm).

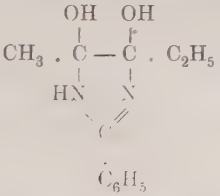
$C_{17}H_{15}N_3$ ber: C 78,12, H 5,79, N 16,09.
gef: C 77,88, H 5,78, N 15,93.

Die Frage, ob nach Gleichung I ein Anilid oder nach Gleichung II ein Anil entsteht, ist nicht entschieden worden. Nach Gleichung II müßte man zuerst eine Umlagerung des Oxymethylenkörpers in die Keto-(Formyl-)-Form annehmen. Nach den allgemeinen Reaktionen der Oxymethylenkörper sind beide Formulierungen möglich.





Additionsprodukt $C_{12}H_{16}O_2N_2$. HCl aus Benzamidinchlorhydrat und Acetylpropionyl.



3,5 g Benzamidinchlorhydrat werden in 15 ccm Wasser von 50° bis 60° gelöst, mit 2 g Acetylpropionyl gemischt und eine Lösung von 1,5 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser zugegeben, worauf nach einigen Minuten die Kristallisation des Additionsproduktes beginnt. Nach zweistündigem Stehen wird abgesaugt und die rein weiße Substanz aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 4,8 g.

Das Salz bildet farblose Plättchen, die bei 137° schmelzen; sie sind in Methyl-, Aethylalkohol und Wasser leicht löslich, schwer löslich in Aether und Benzol.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Aethylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

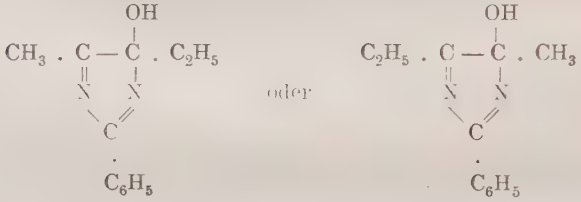
0,1600 g Sbst: 0,3285 g CO_2, 0,0965 g H_2O. —
0,1640 g Sbst: 14,95 ccm N (12°, 763 mm). —
0,1028 g Sbst: 0,0577 g AgCl.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. HCL. Ber: C 56,12, H 6,68, N 10,92, Cl 13,82
Gef: C 56,00, H 6,75, N 10,88, Cl 13,88.

Beim Kochen mit Wasser, Alkohol und auch schon bei mehrtägigem Stehen der wässrigen Lösung zersetzt sich die Substanz unter Abscheidung von Acetylpropionyl.

Beim Kochen mit Natronlauge tritt zuerst Lösung ein, dann Gelbfärbung der Flüssigkeit, während die freie Base als feiner Niederschlag ausfällt.

Ueberführung des Additionsproduktes $C_{12}H_{16}O_2N_2$ HCl in die Base $C_{12}H_{14}ON_2$.



5 g des Additionsproduktes $C_{12}H_{16}O_2N_2 . HCl$ werden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, bis allmählich eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Eiskühlung langsam verdünnte Kalilauge zugegeben, bis nichts mehr ausfällt (ungefähr 150 ccm 10 %ige Kalilauge). Die ausgeschiedene, schwach gelbgefärbte Base wird abfiltriert, auf Ton abgepreßt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert.

Sie bildet kurze, weiße Nädelchen, die bei 185° unter Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Sie ist in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslich, schwer in Wasser und Aether.

Zur Analyse wurde eine Probe zweimal aus Aethylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1699 g Sbst: 0,4433 g CO_2, 0,1075 g H_2O. —
0,1580 g Sbst: 18,8 ccm N (15°, 751 mm).
$C_{12}H_{14}ON_2$: ber: C 71,25, H 6,98, N 13,86.
gef: C 71,16, H 7,08, N 13,81.

II. Ueber die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitrosolävulinsäure.

Theoretischer Teil.

Von ungesättigten 1,2-Diketonen ist bis jetzt nur das Benzaldiacetyl

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . CO . CH_3$$

bekannt. Es wurde zuerst von Diels und Andersonn[2]) durch Behandlung des Benzaldiacetyl-monoacetylhydrazons:

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . \underset{\|}{C} . CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N . NH . CO . CH_3$$

mit verdünnten Säuren in der Hitze dargestellt.

Später wurde es von P. Sharkoff[3]) aus Benzaldiacetylmonoxim:

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . \underset{\|}{C} . CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NOH$$

durch Abspaltung der Oximidogruppe mit Hilfe von Phtalsäureanhydrid erhalten.

Auch Ilberg[4]) beobachtete es bei noch nicht völlig aufgeklärten Umsetzungen der Kondensationsprodukte von Benzaldehyd und Diacetyl.

Alle diese Methoden sind aber sehr umständlich und mit so großen Verlusten verbunden, daß noch keine ge-

---

[2]) O. Diels und F. Andersonn, B. 44, 883 (1911).
[3]) Inauguraldissertation. Berlin 1913.
[4]) Inauguraldissertation. Leipzig 1916.

nügenden Mengen Benzaldiacetyl vorhanden waren, um seine Eigenschaften zu erforschen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. O. Diels habe ich daher nach einer neuen, ergiebigeren Darstellungsmethode gesucht und hierbei auch das Verhalten der Isonitroso-lävulinsäure gegen aromatische Aldehyde untersucht.

Für den Fall nämlich, daß die Isonitroso-lävulinsäure

$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

mit Benzaldehyd eines der beiden Kondensationsprodukte

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} \cdot CH_2 \cdot COOH$$

oder

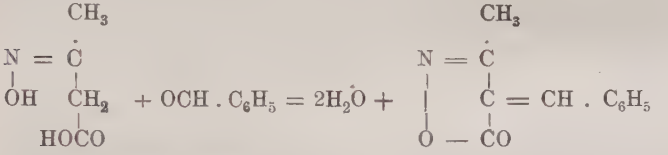
$$CH_3 \cdot CO \cdot \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \underset{\underset{CH}{\|}}{C} \cdot COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

bildet, durfte man hoffen, aus beiden durch Verseifung der Oximido- und Abspaltung der Karboxylgruppe (was wahrscheinlich gleichzeitig stattfinden würde) den gleichen Körper, Benzaldiacetyl, zu gewinnen.

Die Isonitroso-lävulinsäure wurde in starker Salzsäure mit Benzaldehyd, Furfurol und Anisaldehyd in Reaktion gebracht. Die erwartete Kondensation unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser zur Bildung einer der oben formulierten Benzalisonitroso-lävulinsäuren wurde jedoch nicht beobachtet. Es traten vielmehr Isoxazolone auf, die durch Umsetzung des betreffenden Aldehyds mit der Isonitroso-lävulinsäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser entstanden.

Die Reaktion verläuft vollständig analog wie bei der Darstellung verschiedener Isoxazolone mit Hilfe von

Acetessigesteroxim, wie sie Schiff[5]) und Schiff und Betti[6]) beschrieben haben. Sie erhielten u. a. aus Acetessigesteroxim und Benzaldehyd mit starker Salzsäure als Kondensationsmittel das Methylbenzyliden-isoxazolon nach der Gleichung:



Bei der Anwendung von Isonitrosolävulinsäure an Stelle von Acetessigesteroxim entstehen Isoxazolone, die den von Schiff erhaltenen sehr ähnlich sind. Ueber den Reaktionsmechanismus bei ihrer Bildung ist folgendes zu sagen:

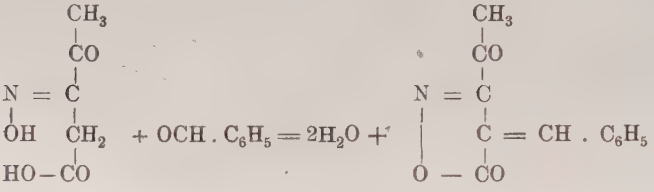
Die Abspaltung des einen der beiden Moleküle Wasser erfolgt zwischen der Oximido- und der Karboxylgruppe. Die Leichtigkeit, mit der sie eintritt, ist ein Beweis dafür, daß sich auch in der aus Acetbernsteinsäureester dargestellten Isonitroso-lävulinsäure vom Schmelzpunkt 119° Karboxyl und Hydroxyl der Oximidogruppe in Syn-Stellung befinden.

Für die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser kommt das endständige Methyl und die Methylengruppe in Betracht. Nun sind die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe, die zwischen dem Karboxyl und dem die Oximidogruppe bindenden Kohlenstoffatom steht, zweifellos sehr beweglich. Da also die Bedingungen für die Einwirkung des Aldehyds hier viel günstiger sind, und da ferner bei der Reaktion immer nur ein Körper und nie ein isomerer gefaßt werden konnte, muß der Benzylidenrest in der 4-Stellung angenommen werden.

---

[5]) B 28, 2731 (1895).
[6]) B 30, 1337 (1897).

Die Reaktion läßt sich also folgendermaßen formulieren:



Die entstehende Verbindung ist als 5-Keto-4-benzyliden-3-acetyl-4,5-dihydro-isoxazol zu bezeichnen. Analog sind die Furyliden- und die Anisyliden-Verbindung zusammengesetzt.

Alle drei Verbindungen sind tief gelb, ziemlich beständig gegen Säuren in der Kälte, werden jedoch schon durch verdünnte Alkalien unter Abscheidung des betreffenden Aldehyds zersetzt. Mit Ketonreagentien, wie Semicarbacid und Hydrazincarbonsäureester läßt sich glatt die Ketogruppe des Acetylrestes nachweisen.

Experimenteller Teil.

Isonitroso-lävulinsäure[7])

100 g Acetbernsteinsäureester werden mit einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser versetzt und die Mischung unter häufigem Schütteln 12 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf fügt man 40 g Natriumnitrit in 1 l Wasser zu der Lösung hinzu und säuert diese unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an. Man trägt dann noch

[7]) Vergl. auch Thal, B. 25, 1718 (1892).

ungefähr 150 g wasserfreies Natriumsulfat in die Flüssigkeit ein und extrahiert diese dreimal mit Essigester. Der Extrakt wird bei gelinder Wärme im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Rohprodukt — eine hellbraune oder rötliche Kristallmasse — in Aether gelöst, die Aetherlösung mit Tierkohle gekocht, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die auskristallisierende Isonitroso-lävulinsäure wird auf Ton abgepreßt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schmilzt dann bei 119°. Die Ausbeute beträgt 27 g.

5-Keto-4-benzyliden-3-acetyl-4,5-dihydro-isoxazol

13 g Isonitroso-lävulinsäure werden in 300 ccm starker Salzsäure (37 %) auf dem Wasserbade gelöst und 10 g Benzaldehyd hinzugefügt. Kühlt man dann mit Eis und schüttelt kräftig um, so beginnt alsbald die Ausscheidung einer kristallinischen Substanz, die nach etwa 12 Stunden beendigt ist. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen beträgt die Menge des Reaktionsprodukts 10 g. Aus der Mutterlauge davon lassen sich durch Eindampfen und Aussalzen noch weitere 8 g gewinnen.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

0,1576 g Sbst: 0,3862 g CO_2, 0,0587 g H_2O. —
0,1601 g Sbst: 9,05 ccm N (20°, 767 mm).
$C_{12}H_9O_3N$. Ber. C 66,98, H 4,19, N 6,51.
Gef. C 66,83, H 4,17, N 6,55

Die Substanz bildet schwefelgelbe, prismatische Blättchen, die bei 124° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, minder leicht in Methyl- und Aethylalkohol und wird nur schwierig von Aether aufgenommen.

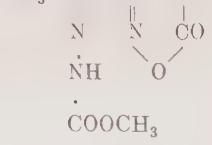
Beim Erhitzen mit Alkalien, verdünnter Schwefel-, Oxal- oder Phthalsäure wird sie unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig erhält man eine intensiv rote Lösung, aus der auf Zusatz von Wasser ein grüner, nicht näher untersuchter Niederschlag ausfällt.

Bei Versuchen zur Herstellung eines Phenylhydrazons wurde in der Hauptsache die Bildung von Benzaldehydphenylhydrazon (Schmelzpunkt 156°) beobachtet. Beim längeren Stehen schied sich jedoch in der Mutterlauge eine Verbindung ab, die aus Pyridin umkristallisiert lange, hellgelbe Nadeln bildet, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Da bei mehrfachen Versuchen immer nur geringe Mengen davon erhalten wurden, konnte die Substanz, die jedenfalls das gesuchte Phenylhydrazon ist, nicht näher charakterisiert werden.

Dagegen erhält man ohne Schwierigkeit Kondensationsprodukte mit Hydrazincarbonsäureester oder Semicarbacid.

Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N_3$ aus Hydrazin-carbonsäuremethylester und dem Acetyl-benzyliden-isoxazolon.



Wird eine Lösung von 1 g des Acetyl-benzyliden-isoxazolons in 4 ccm warmem Propylalkohol mit 0,4 g

Hydrazin-carbonsäure-methylester versetzt, so beginnt sofort die Kristallisation, die nach etwa zweistündigem Stehen beendet ist. Die Kristalle werden abfiltriert, auf Ton abgepreßt, aus siedender Ameisensäure umkristallisiert und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,8 g.

0,1436 g Sbst: 0,3083 g CO_2, 0,0604 g H_2O. —

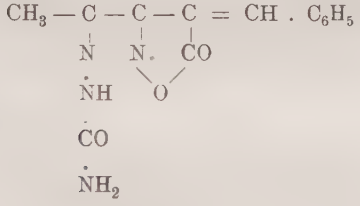
0,1316 g Sbst: 16,8 ccm N (20,5°, 764 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N_3$. Ber: C 58,54, H 4,53, N 14,64.

Gef: C 58,55, H 4,70, N 14,73.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 200° unter Zersetzung schmelzende Nädelchen, die in siedender Ameisensäure und Eisessig ziemlich leicht, dagegen in Alkohol und Chloroform schwer löslich sind.

Semicarbazon des Isoxazolons.



Eine methylalkoholisch-essigsaure Lösung von Semicarbacid (dargestellt in bekannter Weise aus 0,5 Semicarbacid-chlorhydrat) wird zu einer warmen Lösung von 1 g des Isoxazolons $C_{12}H_9O_3N$ in 35 ccm Methylalkohol hinzugegeben und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Kristallisation des Semicarbazons, die durch mehrstündiges Stehen des Reaktionsgemisches in der Kälte beendigt wird. Die Substanz wird abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen

und aus siedender Ameisensäure umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,7 g.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch mehrmals aus Ameisensäure umgelöst, dann zunächst im Vakuum über Natronkalk und schließlich bei 100° getrocknet.

0,1538 g Sbst: 0,3238 g CO_2, 0,0596 g H_2O. —

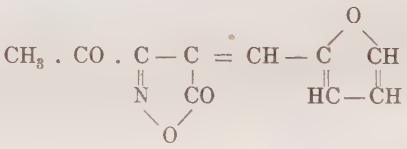
0,1303 g Sbst: 24,15 ccm N (27°, 759 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_4$. Ber. C 57,35, H 4,41, N 20,59.

Gef. C 57,42, H 4,34, N 20,61.

Das Semicarbazon bildet gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 212° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen, in siedendem Eisessig und Ameisensäure ziemlich schwer- und in Aether und Alkohol fast unlöslich sind.

5-Keto-4-furyliden-3-acetyl-4,5-dihydro-isoxazol.



2 g Isonitroso-lävulinsäure werden zunächst in 50 ccm starker Salzsäure (37 %) gelöst, dann die Lösung in Eis gekühlt, 2 ccm Furfurol hinzugefügt und 1 Stunde unter Eiskühlung geschüttelt. Das Furfurol löst sich in der Flüssigkeit sofort mit dunkelgrünbrauner Farbe und bereits nach wenigen Minuten beginnt die Kristallisation des Kondensationsproduktes, die bei 0° nach etwa 12 Stunden beendigt ist. Der entstandene schwarzgrüne Kristallbrei wird dann abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Zur Reinigung

wird das Rohprodukt etwa fünfmal mit Benzol ausgekocht, die Benzollösung verdunstet und die zurückbleibende gelbe Substanz aus Essig- oder Ameisensäure umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus siedender Ameisensäure umgelöst und im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0,1393 g Sbst: 0,2985 g CO_2, 0,0397 g H_2O. —

0,1201 g Sbst: 7,25 ccm N (19°, 761 mm).

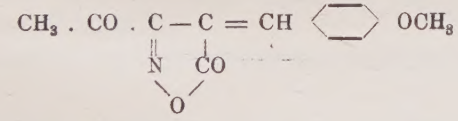
$C_{10}H_7O_4N$. Ber. C 58,54, H 3,44, N 6,83.

Gef. C 58,44, H 3,19, N 6,97.

Die Verbindung bildet tiefgelbe, gekrümmte Nadeln, die bei 126° schmelzen und einen eigentümlichen, an die grüne Schale von frischen Nüssen erinnernden Geruch besitzen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig und Ameisensäure, schwer löslich in Aether und so gut wie unlöslich in Wasser.

Das Semicarbazon bildet hellbraune Blättchen, schmilzt bei über 300° und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln recht schwer löslich.

5-Keto-4-anisyliden-3-acetyl-4,5-dihydro-isoxazol.



Eine Lösung von 2 g Isonitroso-lävulinsäure in 50 ccm 37-proz. Salzsäure wird unter Eiskühlung mit 1,9 g Anisaldehyd geschüttelt. Auch in diesem Falle setzt die Kondensation sofort ein und ist nach mehreren Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt,

im Vakuum über Natronkalk getrocknet und aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1502 g Sbst: 0,3499 g CO_2, 0,0581 g H_2O. —

0,1551 g Sbst: 8,0 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N$. Ber. C 63,67, H 4,52, N 5,71.

Gef. C 63,53, H 4,32, N 5,91.

Die Verbindung kristallisiert in langen, gelben, gebogenen Nadeln. Sie schmilzt bei 162°, ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Aether, Methyl- und Aethylalkohol und nahezu unlöslich in Wasser.

Vorliegende Arbeit wurde am 15. Mai 1914 im I. Chemischen Institut der Universität Berlin begonnen und am 20. März 1916 beendet.

Zu ganz besonderem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. Otto Diels verpflichtet, der mir die Anregung dazu gab und mich bei ihrer Ausführung mit Rat und Tat unterstützte.

Vita.

Ich Karl Schleich bin schweizerischer Staatsangehörigkeit und katholisch. Ich wurde am 23. Januar 1893 in Schramberg (Württemberg) geboren als Sohn des Dr. phil. Karl Schleich, jetzigen technischen Direktors in der Allgemeinen Maggi-Gesellschaft, Kempttal (Kt. Zürich).

Nachdem ich in Stuttgart die Elementarschule und zwei Jahre das Eberhard-Ludwigs-Gymnasium besucht hatte, bezog ich im April 1904 das städtische Gymnasium in Winterthur (Kt. Zürich), das ich im Oktober 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im gleichen Monat begann ich das Studium der Chemie mit praktischen Arbeiten im chemischen Laboratorium der Universität Zürich. Im April 1913 übersiedelte ich an die Universität Berlin und arbeitete zuerst ein Semester im Pathologischen Institut über physiologische Chemie. Seit Oktober 1913 bin ich im I. Chemischen Institut tätig, wo ich im Februar 1914 die anorganische und im Mai 1914 die organische Verbandsprüfung ablegte.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 4. Mai 1916.

In meine Studienzeit fallen 500 Tage Militärdienst in der schweizerischen Armee, wovon ein Jahr während der Kriegsmobilmachung.

Ich besuchte die Vorlesungen und Praktika folgender Herren:

In Zürich: Abeljanz, Grubenmann, Haar, Heim, Jantsch, Saitschick und Werner.

In Berlin: E. Fischer, Großmann, Nernst, Rubens, Salkowski, Stumpf und Wichelhaus.

Allen diesen Herren bin ich zu stetem Dank verpflichtet.